29446 DUP.

IGM88TC-202-683-G
CNRC 29446

METALLIC MATERIALS DEGRADATION IN POLLUTED ATMOSPHERES : A REVIEW

J.J. HECHLER

Industrial Materials Research Institute
National Research Council of Canada
75 , Bld. De Mortagne
Boucherville , Quebec , Canada J4B 6Y4

"METALLIC MATERIALS DEGRADATION IN POLLUTED ATMOSPHERES: A REVIEW"

Jean-Jacques HECHLER

Industrial Materials Research Institute
National Research Council Canada
75 de Mortagne
Boucherville, Québec, Canada J4B 6Y4

All materials exposed to the atmosphere deteriorate under the action of natural parameters such as humidity, sunlight, etc., but also of "unnatural" parameters like atmospheric pollutants described under the broad term "acid rain". Several national and international programs using standard atmospheric exposure techniques and laboratory experiments to assess the effect of acid rain have been undertaken during the last ten years. Recent findings concerning metallic materials like galvanized steel, weathering steel, aluminium and copper will be presented. Deterioration mecanisms will be discussed and damage functions revealing the portion of deterioration due to atmospheric pollution will be examined. The problems in assessing the extrapolation from results obtained on standard racks with small coupons to large materials surfaces on man-made structures will also be discussed and some results obtained by the author will be presented.

Diapo 1

J'ai donné récemment un exposé général de la dégradation des matériaux exposés dans des environnements pollués comprenant les matériaux métalliques , minéraux et organiques . Il m'a semblé intéressant de présenter ici la partie concernant les matériaux métalliques et de faire le point des connaissances actuelles dans ce domaine . La dernière partie de cet exposé donnera un aspect de nos propres recherches dans ce domaine.

Diapo 2

L'augmentation de la combustion des produits pétroliers et du charbon a créé depuis le début du siècle une acidification de l'environnement. Parmi les effets causés par cette acidification , la corrosion et la dégradation des matériaux ont été les premiers à être observées et documentées notamment sur les bâtiments historiques en Europe. Les études pour quantifier les dégradations dues aux polluants n'ont été entreprises que depuis peu et ce n'est que depuis 10-15 ans que les valeurs des parametres climatiques et de pollution sont mesurées systématiquement et incorporées dans les programmes d'études. Actuellement à l'échelle internationale un certain nombre de programmes d'exposition de matériaux très variés sont en cours afin d'obtenir des données plus complètes couvrant tous les types de pollution et tous les types de climats de la terre. Notre groupe de recherches a l'Institut de génie des matériaux du Conseil National de Recherche du Canada est actif dans les trois premiers programmes mentionnés ici où il représente le Canada

L'exposé comprendra trois parties. La première sera consacrée à une description qualitative de la dégradation pour les differents polluants, la deuxième sera consacrée à l'aspect quantitatif et enfin la troisième partie traitera d'une étude réalisée recemment sur un bâtiment à Montréal.

Diapo 3

La technique habituelle consiste à placer des échantillons de 10x15 cm sur des racks standards à 30° par rapport à l'horizontale en direction du sud. L'emplacement de ce rack doit se trouver en un site bien caractérisé du point de vue climatique et du point de vue de la pollution.

Diapo 4

La première partie sera un survol rapide des résultats obtenus par des échantillons placés sur des racks et de quelques résultats obtenus en laboratoire en atmosphères bien controllées.

Diapo 5

Cette figure montre la corrosion du zinc dans un environnement marin. Les chlorures sont ici un paramètre naturel mais quand utilisé comme sel de déverglaçage ils agissent plutôt comme polluant. On peut voir que le taux de corrosion double quand la déposition des chlorures passe de 10 à 40 mg/m^2. jour.

Diapo 6

Cette figure montre l'influence de la déposition sèche des oxydes de soufre sur la corrosion des aciers doux. Les unités en abcisses sont des mg/m^2.jour.

Diapo 7

Le mécanisme de l'action des oxydes de soufre sur les aciers est assez bien établi et est basé sur le fait que la dissolution anodique du fer est proportionnelle à l'activité des ions sulfates et hydroxiles présents dans la couche d'humidité atmosphérique. Un sulfate de fer est formé qui par hydrolyse forme un oxyhydroxide de fer avec relibération de l'ion sulfate. Durant ces réactions des " nids de sulfates " tels que représentés ici sont formés.

Diapo 8

C ette diapositive représente la corrosion observée dans diférentes villes nord-américaines en fonction de la concentration des oxydes de soufre dans l'air.

Diapo 9

Des effets synergétiques ont pu être observés dans des essais en atmosphères bien controllées de laboratoire. Dans le cas des oxydes d'azote , aucun effet de dégradation n'a encore été observé sur les métaux. Cepandant lorsque ce type de polluant est présent avec des oxydes de soufre , une énorme accélération de la corrosion par ces derniers oxydes apparait. Une explication proposée est que les oxydes d'azote forment des nitrates qui sont hygroscopiques , absorbent l'humididité de l'air et augmentent ainsi le temps durant lequel les métaux sont humides c.à.d. le temps pendant lequel ils se corrodent.

Diapo 10

Les polluants solides comme les poussières industrielles peuvent elles aussi créer la dégradation des matériaux.

Diapo 11

Cette diapositive montre d'abord l'influence de l'humidité: aucune corrosion pour des humidités relatives de l'ordre de 70% alors qu'elle est sévère pour 90 %. L'effet synergétique des chlorures et des oxydes de soufre apparait également sur cette figure. La corrosion due à l'effet combiné des chlorures et des oxydes de soufre est nettement supérieur à la corrosion due à chacun des polluants isolés.

Diapo 12

Cette figure donne un aperçu des effets dus aux hydrocarbures, à la fumée et aux oxydes de soufre pris ensemble ou isolés.

La fumée composée de carbone et d'oxygène en présence d'eau peut s'hydrolyser avec la formation d'ions hydronium (acides) et d'autres ions solubles . L'augmentation en sels de la couche d'humidité favorise ainsi les phénomènes de corrosion.

En présence de fumée, les oxydes de soufre deviennent plus corrosifs. Elle catalyse l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques et comme les ions ferriques a leur tour catalysent l'oxydation des oxydes de soufre en sulfates , les oxydes deviennent plus aggressifs.

Les hydrocarbures agissent en rendant les couches d'oxydes de fer plus fragiles. Celles-ci deviennent plus poreuses et facilitent le passage de l'eau et de l'oxygène vers le métal qui se corrode plus rapidement.

Diapo 13

L'effet combiné de la fumée et des hydrocarbures est présentée ici. Ces deux polluants sont susceptibles de réagir chimiquement ensemble. La quantité de fumée libre diminue ce qui diminue la formation d'ions ferriques. Ceci diminue l'oxidation des oxydes de soufre en sulfate donc la corrosivité des ces oxydes.

Diapo 14

Passons maintenant a la deuxième partie de cet exposé qui concerne l'aspect quantitatif de cette dégradation. Généralement chaque programme d'exposition permet d'obtenir des relations expérimentales entre la dégradation mesurée, les parametres climatiques et les polluants n'ayant aucune base théorique. Récemment deux auteurs ont essayé d'expliquer un grand nombre de données obtenues a l'échelle mondiale par une fonction unique typique d'un métal donné en se basant sur des hypothèses théoriques.

Diapo 15

De nombreux auteurs ont trouvé expérimentalement que la perte de poids de certains métaux semblaient obéir à une telle loi exponentielle.

Diapo 16

(Voir texte de la diapo)

Diapo 17

(Voir texte de la diapo)

Diapo 18

Des fonctions représentant la dégradation ont ainsi été établies en utilisant les données disponibles dans la littérature pour les métaux usuels comme le zinc, les aciers au carbone, le cuivre , l'aluminium mais également pour d'autres matériaux comme la pierre, le béton, etc...avec plus ou moins de succès.

Diapo 19

Cette fonction est celle obtenue pour le zinc. Elle représente assez bien la corrosion observée en exposition directe à l'atmosphere ou en position abritée dans la plupart des études figurant dans la littérature.

Diapo 20

Cette fonction a été obtenue pour les aciers au carbone. La concordance obtenue est moins bonne que pour le zinc, principallement à cause de la grande variété d'aciers utilisés d'un coin du monde a un autre. Des fonctions semblables pour les autres métaux existent dans la référence citée.

Diapo 21

Le même auteur a par la suite augmenté le nombre des paramètres dans les fonctions comme par exemple la hauteur de pluie, le temps d'humidité pour différents niveaux d'humidité relative, la déposition de poussières, etc ... .

Diapo 22

Je vais passer à la dernière partie de cet exposé qui concerne l'étude d'un cas particulier réalisé sur un bâtiment. Tous les résultats exposés plus haut ont été obtenus sur des échantillons de 10x15 cm sur des racks. Ce type d'exposition n'a malheuresement rien en commun avec l'exposition des matériaux des structures réelles comme les bâtiments, les ponts, ... Nous avons ainsi essayé de faire le lien entre ces essais standards sur racks et un exemple de structure réelle , en l'occurence un bâtiment.

Diapo 23

Le but de cette étude était de mesurer comment le taux de corrosion variait d'un coin du bâtiment a un autre ainsi que les variations des principaux paramètres régissant cette corrosion : le taux de déposition des polluants et le temps d'humidité. En corrosion atmosphérique le temps d'humidité est souven. mesuré par des techniques électrochimiques . La technique qui a été choisie est celle du capteur ASTM G84 qui crée une différence de potentiel très faible (quelques millivolts) quand de l'humidité est présente. Afin de mesurer ce signal faible sur de grandes distances sans être obligé de couvrir un bâtiment par d'inombrables fils électriques , une technique de mesure particulière a été developpé à l'Ecole Polytechnique qui permet par deux fils d'obtenir le signal en de très nombreux points. Ce systeme étant un prototype , le bâtiment de l'Ecole Polytechnique a été choisi pour permettre une surveillance constante du système.

Diapo 24

Cette photo montre le mini-rack qui a été disposé en une quarantaine de positions sur les murs du bâtiment. En partie haute deux échantillons métalliques, acier au carbone et cuivre, ont été disposés. Au milieu se trouvent les capteurs passifs d'absoption des oxydes de soufre et d'azote. En partie basse se trouve une boîte étanche contenant les circuits de mesure du temps d'humidité avec sur le couvercle le capteur ASTM G84.

Diapo 25

Ces mini-racks ont été exposés pendant deux périodes : une période correspondant à l'automne 1986 et une autre correspondant a l'hiver 1986/7. Ce tableau présente les valeurs moyennes obtenues pour chaque façade pendant la période d'automne. La position ASTM correspond a la position standard sur un rack ASTM installé sur le toit servant de référence connue aux essais. On constate qu'ici les façades ouest et sud sont les plus corrosives et correspondent à la direction des vents dominats.Les temps d'humidité moyens et les taux de déposition des oxydes de soufre changent d'un facteur de deux.

Diapo 26

Même tableau pour la période d'hiver. Ce sont les façades Nord et Ouest qui sont ici les plus corrosives. On constate dans les deux périodes que les valeurs ASTM sont les plus hautes . La position ASTM correspondant au toit donc à la position la plus exposée est la plus corrosive. Les valeurs ainsi obtenues à travers le monde pour des exposition du type rack standard peuvent être considérées comme des valeurs maximales, du moins pour les paramètres mesurés ici.

Diapo 27

Ce tableau montre les valeurs extrêmes obtenues durant les essais. Concernant les temps d'humidité , il y a des endroits qui ne sont pratiquement jamais mouillés, par exemple le rebord du toit . Le chiffre de 22 peut alors atteindre l'infini si ces endroits sont considérés. Les autres valeurs changent d'un facteur de trois autour du bâtiment ce qui peut entrainer des durées de vie très differentes des matériaux selon leur emplacement. Ces valeurs sont certainement encore plus grandes sur des immeubles de type gratte-ciel.

Diapo 28

En guise de conclusion , on peut dire que des fonctions reliant la dégradation de certains matériaux permettent de connaître la part due aux polluants commencent a apparaître dans la littérature mais que ces fonctions ne permettent pas encore de calculer la dégradation des matériaux sur les structures réelles par manque d'information sur les microclimats qu'elles génèrent. Les premiers essais montrent que l'influence de ces microclimats est importante.

Le chiffre de l'ordre du milliard de dollars cité ici comme étant ce que coûte la dégradation dues aux polluants n'est peut-être pas catastrophique. Mais ceci ne correspond plus a une lointaine corrosion et perte dans l'industrie. Nous sommes tous touchés par cette perte ayant tous une auto, une maison, etc,... dont nous assumons les frais d'entretien.

NATURAL DEGRADATION : H_2O , CO_2 , Cl^-

UNNATURAL DEGRADATION : SO_x , NO_x , INDUSTRIAL DUST , FUMES , ORGANIC POLLUTANTS, Cl^-, ETC ..

INTERNATIONAL EXPOSURE PROGRAMS

USA-CANADA (NAPAP, LRTAP) : 9 SITES , 4 YEARS (1983-87)
ISO (TC 156) : 12 COUNTRIES , 39 SITES , 10 YEARS (1987-97)
UN-ECE : 13 COUNTRIES , 40 SITES , 10 YEARS (1987-97)
COMECON : 6 COUNTRIES , 9 SITES , 20 YEARS (1968-88)

INDIVIDUAL AND SYNERGETIC DEGRADATION BY ATMOSPHERIC POLLUTANTS

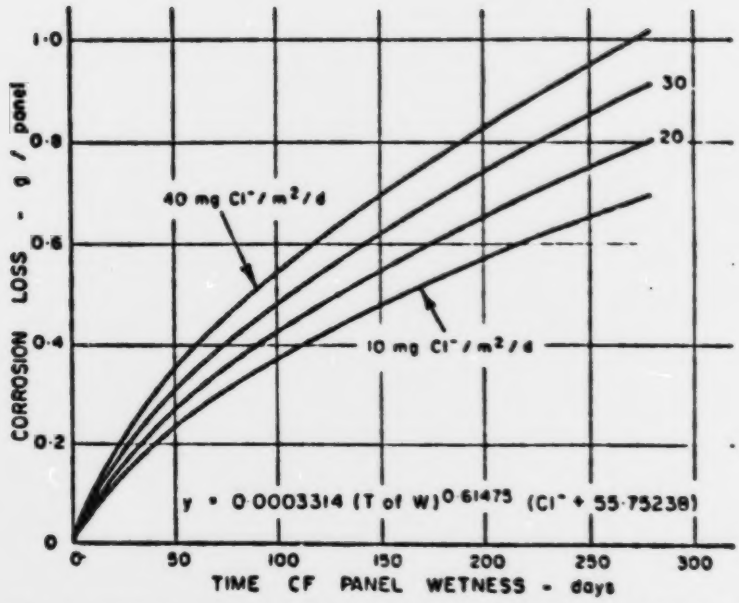


FIG. 13—*Empirical relationship between corrosion of zinc and time of wetness and atmospheric chlorides at Panama.*

H. GUTMANN , P.J. SEREDA ASTM STP 435 (1968) 326

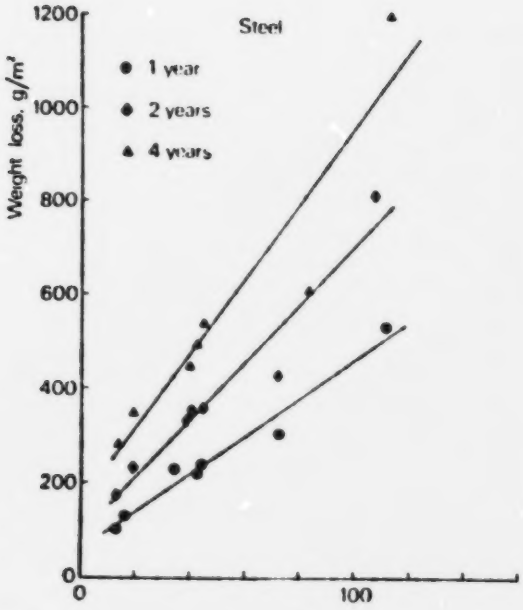
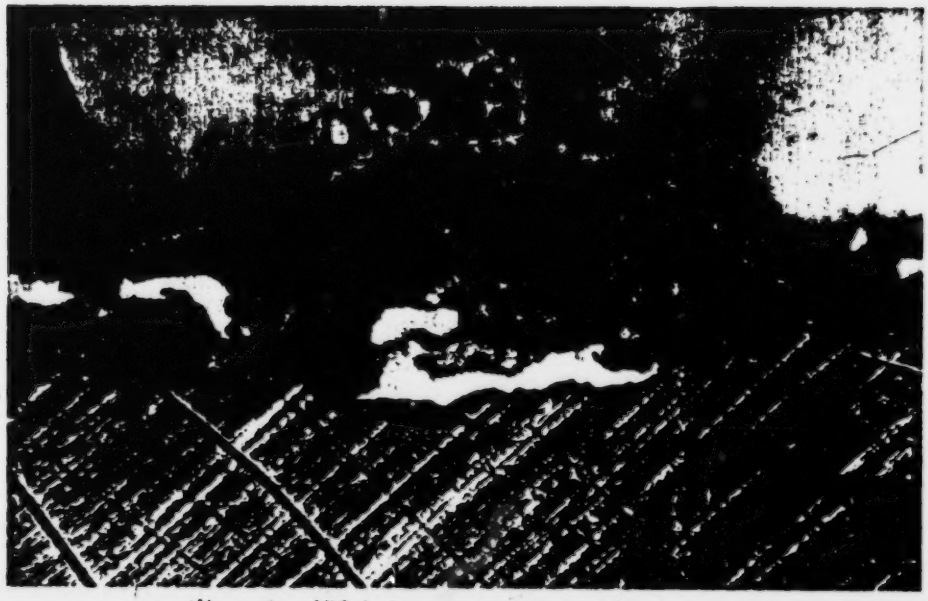


Figure 1. The weight loss of steel after 1, 2, and 4 years' exposure as a function of SO_2 deposition rate at 7 test sites in Sweden and Czechoslovakia (7).

D. KNOTKOVA , J. GULMAN , P. HOLLER , V. KUCERA
PROC. 9TH INT. CORR. CONGRESS , 1984 , VOL. 3 , P. 198 .

(7)



Sulphate nest

H. Schwartz Werkstoffe und Korrosion 16(1965)93

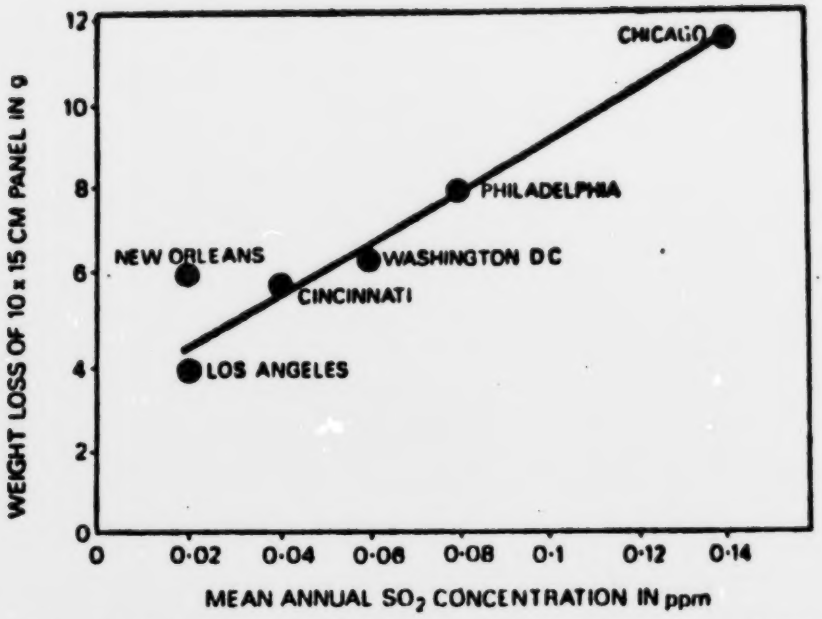
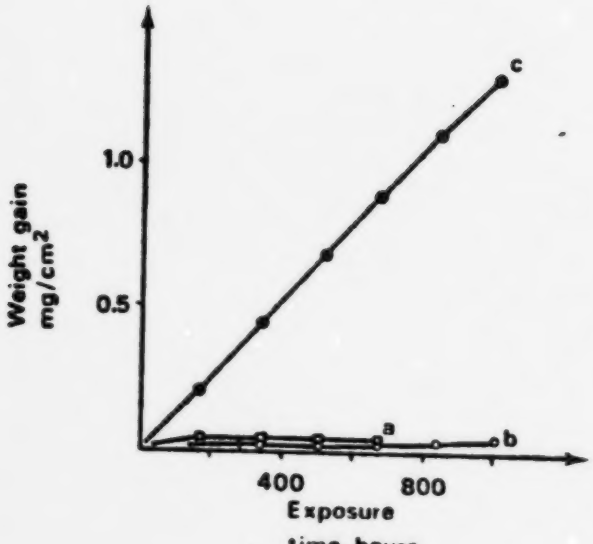


Figure 1. Comparison between corrosion rate of carbon steel and sulfur dioxide concentration obtained during 18 months' exposure in six cities (40).

J.B. UPHAM ,
J. OF THE AIR POLLUTION CONTROL ASSOCIATION 15 (1965) 265



a	0 ppm	NO_2	1,3 ppm	SO_2
b	3.0	NO_2	0	SO_2
c	3.0	NO_2	1.3	SO_2

Figure 6. Corrosion of copper in air containing SO_2 and/or NO_2 at 90% relative humidity (19).

(10)

Fig. 7. *Filiform corrosion on iron, associated with a particle collected after 5 h in the vicinity of an incinerator* × *1000*

J.R. WALTON , J.B. JOHNSON , G.C. WOOD . BR. CORR. J. 17(1982)59

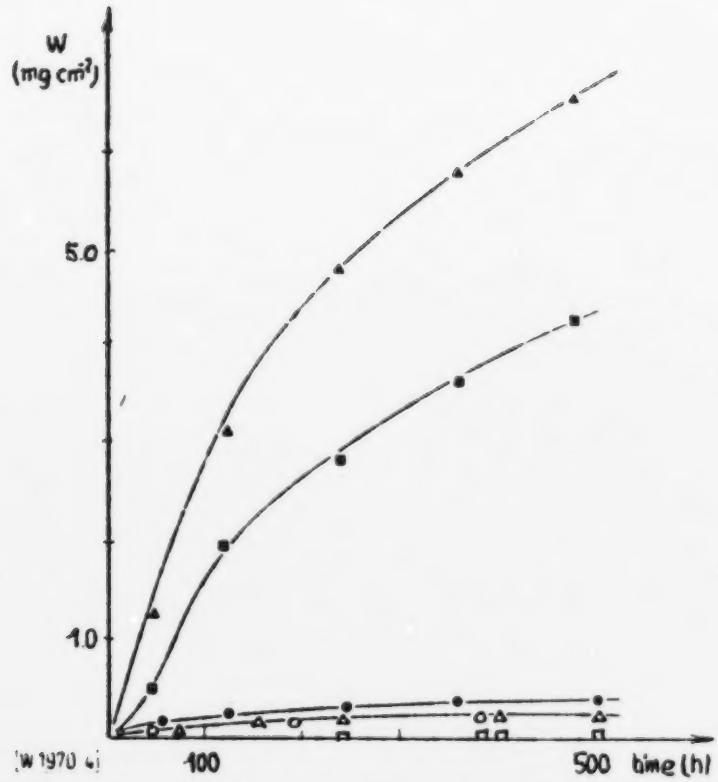


Fig. 4. The weight increase of steel samples exposed at different corrosive conditions

▲▲: 8 µg NaCl · cm^{-2} and 1 µg SO_2 · cm^{-2} · h^{-1} (1 ppm SO_2)
■□: 1 µg SO_2 · cm^{-2} · h^{-1} (1 ppm SO_2)
●○: 8 µg NaCl · cm^{-2}
Filled symbols: 90% relative humidity
Open symbols: 70% relative humidity

R. ERIKSEN . WERKSTOFFE UND KORROSION 29 (1978) 400

(12)

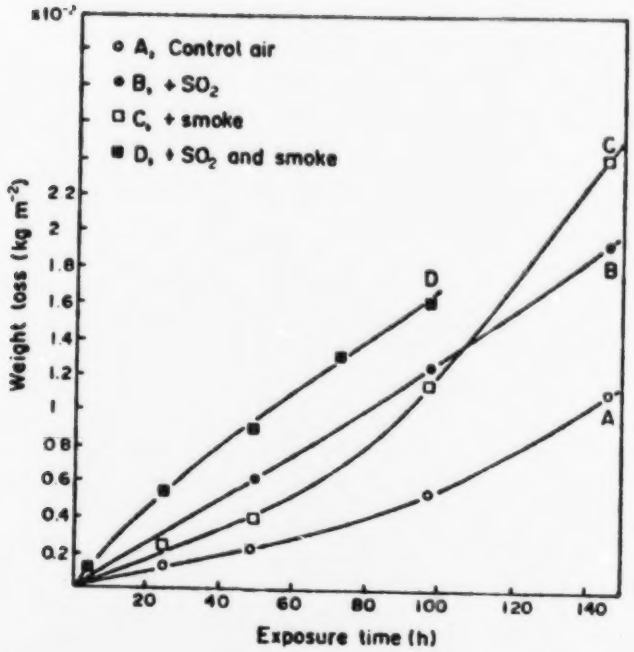


FIG. 6. Weight loss vs time curves for electropolished iron foil in control air, SO_2 and smoke.

B.S. SKERRY, J.B. JOHNSON, G.C. WOOD. CORROSION SCIENCE 28 (1988) 657

(13)

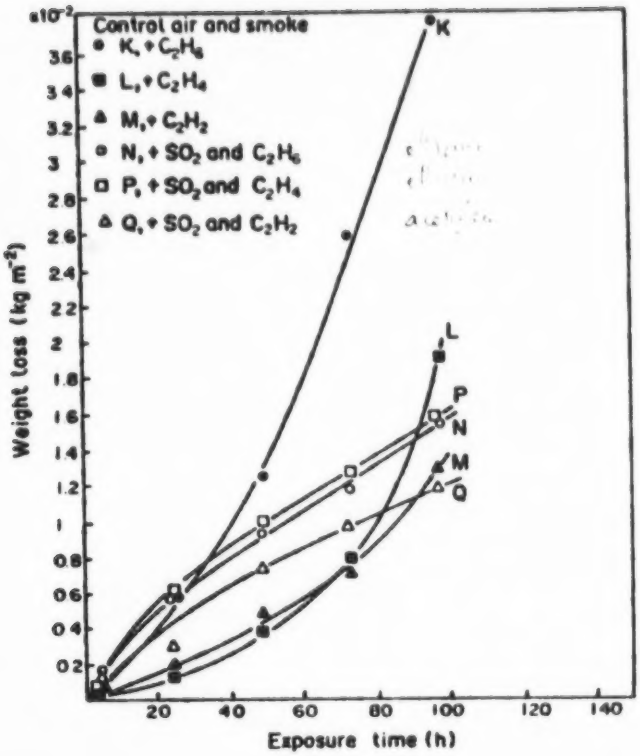


FIG. 5. Weight loss vs time curves for degreased iron foil in the presence of various combinations of hydrocarbons, SO_2 and smoke.

B. S . SKERRY , J . B. JOHNSON , G.C. WOOD
CORROSION SCIENCE 28 (1988) 657

(14)

DAMAGE FUNCTIONS FOR METALS

THEORETICAL BACKGROUND

$$M = a \cdot t^{b}$$

METAL WEIGHT LOSS (G / M^2)

EXPOSURE TIME (YEARS)

a and b are constants
b generally between 0.4 and 1

SIGNIFICANCE OF b

$$M = a \cdot t^b$$

Equation represents also the growth of scales on metallic surfaces
For a diffusion controlled mechanism b = 0.5 , then all corrosion products remain on the surface as an unperturbed layer.

b < 0.5 if diffusion decreases : filling of pores,recrystallisation ...

b> 0.5 if diffusion increases by removal of the layer : erosion dissolution, cracking ....

b = 1 if corrosion products do not adhere to metal .

b represents the behaviour of the corrosion layer and its interaction with environmental factors influencing its formation or destruction (e.g. rain acidity)

SIGNIFICANCE OF a

If the time-of-wetness is introduced : $tw = f \cdot t$

$$M = a \cdot (tw / f)^{b} = A \cdot tw^{b}$$

Then A = corrosion loss during the first year of wetness

A represents : the intensity of the corrosion mechanisms and therefore contains the parameters describing the corrosivity of the atmosphere (SO_x, Cl^-, dust,.....)

(18)

DAMAGE FUNCTIONS

M. BENARIE , F.L. LIPFERT

ATMOSPHERIC ENVIRONNEMENT 20 (1986) 1947

ZINC

$$M = [\, 4.8 + 0.53\,(SO_x + Cl)\,] \cdot tw^{\,1.55 - 0.14\,pH}$$

g / m^2	$mg / m^2.d$	years

Ex : - Non-polluted atmospheres 10 years

$SO_x = Cl^- = 0$

$M = 28\ g / m^2$ or $0.4\ \mu m$ / year

- Polluted atmospheres 10 years

$SOx = 50\ mg / m^2.d$ and $Cl^- = 10\ mg / m^2\ d$

$M = 313\ g / m^2$ or $4.5\ \mu m$ / year

MILD STEEL

$$M = [\ 281 + 2.66 \cdot (SO_x + Cl)\ ] \cdot tw^{\,0.74 - 0.03\ pH}$$

Ex : - Non polluted atmospheres 10 years

$M = 1050\ g / m^2$ or 13 µm / year

- Polluted atmospheres 10 years

$M = 1400\ g / m^2$ or 18 µm / year

Zinc	$M = [t^{0.779} + 0.0456\, fn(H^+)]$ $[4.244 + (0.547 \pm 0.023)\, f_{85} \cdot SO_2 + (0.029 \pm 0.006)\, Cl^- + (0.0293 \pm 0.0058)\, H^+]$
Copper	$fn(M) = 0.802 + (0.805 \pm 0.086)\, fn(t) + (0.641 \pm 0.073)\, fn(0.492\, f_{80} \cdot SO_2 + 0.327\, Cl^- + 0.0159\, H^+ - 0.0046\, dust)$
Steel	$fn(M) = 5.74 + (0.541 \pm 0.029)\, fn(f_{80}\, t) + (0.257 \pm 0.029)\, fn(f_{80} \cdot SO_2) + (0.018 \pm 0.00529)\, fn\, H^+ + (0.125 \pm 0.023)\, fn(Cl^-) + (0.022 \pm 0.029)\, fn\, dust - (0.150 \pm -0.043)$ precipitation
Aluminum	$fn(M) = -1.595 + (0.987 \pm 0.059)\, fn(t) + (0.870 \pm 0.082)\, fn[0.139\, (f_{80} \cdot SO_2) + 0.0925\, Cl^- + 0.0045\, H^+ - 0.0013\, dust]$
Stone	loss (μm/y) $= 5.12 + 0.0885\, H^+ + 0.11\, SO_2$
Mortar	loss (μm/y) $= 15.36 + 0.265\, H^+ + 0.33\, SO_2$

---

[1] SO_2 in $\mu g/m^3$; H^+ in meg/m^2 y; dust, Cl^- in mg/m^2 day; precipitation in m/y; and f_{80}, f_{85}, f_{90} = fraction of the time RH exceeds 80, 85, and 90%, respectively.

F. W. LIPFERT Materials Performance July 1987, p.9.

(22)

MAN–MADE STRUCTURES DEGRADATION

TESTS ON STANDARD RACKS LEAD TO DAMAGE FUNCTIONS :

Corrosion = f (Environmental parameters , ...)

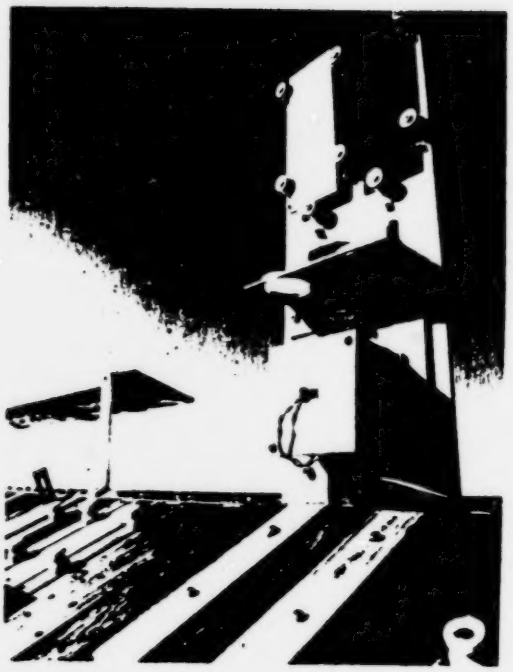
EACH STRUCTURE (BUILDING , BRIDGE,.....) CREATES ITS OWN MICROCLIMATE WHICH DETERMINES THESE PARAMETERS.

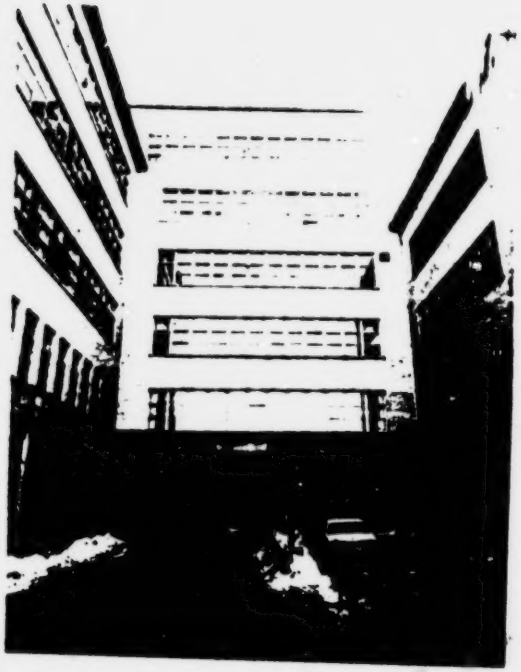
THEIR VALUES ?????
THEIR VARIATIONS FROM ONE POINT TO ANOTHER ??

Metallic Corrosion In The Atmosphere : A Study of Weight Losses , Wetness and Pollutants distribution Around A Building .

J.J. HECHLER , J.BOULANGER, R.DUFRESNE, C. PINON

Proc. of the Workshop on Damage to Real Structures , Raleigh , N.C. Dec. 9th and 10th 1987 , U.S. Environmental Agency .





← STATIONNEMENT
← VISITEURS
← RECEPTION

Summary of results for the Autumn 86 period

	TOW (hours)	S depos. ($mg/m^2.d$)	Steel corr. (µm / y)	Copper corr. (µm / y)
W	632	10.6	17.4	0.72
S	525	15.5	23.4	0.78
E	418	14.6	22.5	0.60
N	322	7.8	16.1	0.63
ASTM	899	17.0	33.3	1.46

SUMMARY OF RESULTS FOR THE WINTER 86/87 PERIOD

	S depos. ($mg/m^2.d$)	Steel corr. (µm/ y)	Copper corr. (µm / y)
N	10.6	12.4	0.94
W	11.7	10.2	1.21
E	10.8	8.1	0.87
S	13.0	8.5	1.02
ASTM	18.2	26.3	1.81

EXTREME VALUES

	AUTUMN	WINTER
TOW	22	/
STEEL CORROSION	2.7	2.6
COPPER CORROSION	2.1	1.8
SULFUR DEPOSITION	2.3	2.0

$$\frac{\text{Maximum measured value}}{\text{Minimum measured value}}$$

CONCLUSIONS

- (Preliminary) Damage Functions giving the corrosion damage due to the natural weathering agents and the pollutants are now available.

- They are not yet applicable to materials exposed in real life situations because of lack of information concerning the microclimates around them .

Using these damage functions , a very crude estimate gives as annual cost of the degradation for

- Paints
- Galvanized steel
- Mortar and stone

in the billion dollars range for the U.S.